(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-88066 (P2002-88066A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコート ゙ (参考)
C 0 7 D 209/76		C 0 7 D 209/76	2H025
G03F 7/004	5 0 1	G03F 7/004	$5\ 0\ 1$ $4\ C\ 2\ 0\ 4$
7/022		7/022	
H01L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2000-280051(P2000-280051)	(71)出願人 000000033	
(22)出願日	平成12年9月14日(2000.9.14)	旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 (72)発明者 佐々木 隆弘	
		静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業 株式会社内	414
		(72)発明者 片岡 康浩 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業	dub
		株式会社内 Fターム(参考) 2HO25 AAO1 AAO2 AAO4 AA13 AA2O AB16 ACO1 ADO3 BEO1 CB23	
		CB25 CC20 4C204 BB05 CB23 DB30 EB03 FB13 FB16 FB17 CB01	

(54) 【発明の名称】 イミドフェノール化合物

(57)【要約】

【課題】 ポジ型感光性樹脂組成物に用いた場合に短時 間で現像が行え、かつ、高感度、高コントラストのパタ ーニング性能を発現する材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)または(2) 【化1】

(式中Xは下記に示される中から選ばれる基または単結 合を示し、

【化2】

Yは2価の有機基を示す。) で表されるイミドフェノー ル化合物を合成する。

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 下記一般式(1)または(2)

(式中Xは下記に示される中から選ばれる基または単結 合を示し、

【化2】

Yは2価の有機基を示す。)で表されるイミドフェノール化合物。

【請求項2】 一般式(1)または(2)において、X 30 キサゾール(PBO)前駆体を、ナフトキノンジアジドが下記に示される基であり、 (NQD)などの光活性成分(PAC)と混合して用い

【化3】

かつ、Yが下記に示される基であることを特徴とする請求項1記載のイミドフェノール化合物。

【化4】

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ポジ型感光性樹脂 組成物の成分として好適なイミドフェノール化合物に関 するものである。

[0002]

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶※50 溶解するようになる。この露光部、未露光部のアルカリ

※縁膜には、優れた耐熱性と電気特性、機械特性などを併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。このポリイミド樹脂は、一般に感光性ポリイミド前駆体組成物の形で供され、これを塗布、活性光線によるパターニング、現像、熱イミド化処理等を施すことによって微細加工された耐熱性皮膜を容易に形成させることが出来、従来の非感光性ポリイミドに比べて大幅な工程短縮を可能にするという特徴を有している。

【0003】ところが、その現像工程においては、現像液としてN-メチル-2-ピロリドンなどの大量の有機溶剤を用いる必要があり、安全性及び近年の環境問題の高まりなどから、脱有機溶剤対策が求められてきている。これを受け、最近になって、フォトレジストと同様に、希薄アルカリ水溶液で現像可能な耐熱性感光性樹脂材料の提案が各種なされている。中でもアルカリ水溶液可溶性のボリヒドロキシアミド、例えば、ボリベンズオキサゾール(PBO)前駆体を、ナフトキノンジアジド(NQD)などの光活性成分(PAC)と混合して用いる方法が、近年注目されている(特公昭63-96162号公報など)。これらの方法によると、ポジ型パターンの形成が容易でかつ保存安定性も良好、またポリイミドと同等の熱硬化膜特性が得られることから、有機溶剤現像型ポリイミド前駆体の有望な代替材料として注目されている。

【0004】この他、フェノール性水酸基を主鎖中に導入したポリマーとPACの組み合わせ(特開平11-14006651号公報など)や、側鎖にフェノール性水酸基を導入したポリマーとPACとの組み合わせ(特許公報2890213号など)が提案されている。しかしながら、これまで開示されている方法によって得られるパターニング性能には、未だ問題点も多い。

【0005】NQDを用いた感光性組成物の場合、アルカリ可溶性ポリマーにNQDを添加することにより、組成物のアルカリ溶解性を低下させる(溶解抑止)能力が発現し未露光部の現像液耐性が生じる。一方、露光部は、NQDがインデンカルボン酸に変換され、現像液に溶解するようになる。この露光部、未露光部のアルカリ

2

溶解性の差を利用してパターニングを行うわけである が、高感度でかつ高コントラスト(高残膜率)のパター ニング性能を得るには、両者の溶解性の差を十分にとる ことが必要である。

【0006】これを実現するためには、一般に、アルカ リ溶解性樹脂と強く相互作用するいわゆる溶解抑止能の 高いPACを添加することが有効であり、従来のフォト レジストにおいて広く用いられてきたヒドロキシベンゾ フェノン系やビスフェノール系化合物をNQD化したP ACによる検討(特開昭64-6947号公報、特開平 10 3-20743号公報など)に加え、種々のPACが検 討されてきている(特開平8-123034号公報、特 開平11-258795号公報)。

【0007】しかし、これらのPACは、ポリマーと強 く相互作用するため未露光部のみならず露光部のアルカ リ溶解性をも低下させるので、高コントラストのパター ンは得られるもののより高露光量が必要となり、すなわ ち感度の低下が起こる。また、現像時間も長くなるため 作業性が悪くなるという課題があった。このほか現像プ ロセスにより改良すべく、アルカリ現像液として従来広 20 く用いられている2.38%テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド (TMAH)を希釈して用いる方法もある が、別途専用の現像液を準備する必要があり合理的とは いえない。

*【0008】そこでこれを解決するために、アルカリ溶 解性を高める目的で組成物中に特定のフェノール化合物 を用いることが提案されている(特開平11-1020 69号公報、特開平11-65107号公報、特開平9 -302221号公報)。しかし、これらの化合物は露 光部の溶解速度を高める効果が低く、現像時間を十分短 縮することはできない。また、溶解速度を高め感度を向 上させるために、該フェノール化合物の添加量を増やす ことも行われるが、その場合、同時に未露光部の溶解速 度も高くなるために膜減りが大きくなりコントラストが 低下するという問題がある。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ポジ型 感光性樹脂組成物に用いた場合に短時間で現像が行え、 かつ、高感度、高コントラストのパターニング性能を発 現する材料を開発すべく鋭意検討を行った。その結果、 特定の構造を有するイミドフェノール化合物を含む組成 物が前記特性を満足し得ることを見出し、本発明を完成 するに至った。すなわち、本発明は、下記一般式(1) または(2)で表されるイミドフェノール化合物を提供 するものである。

[0010]

【化5】

HO
$$X$$
 OH OII (I)

 X OH OII (I)

 X OH OII (2)

【0011】(式中Xは下記に示される中から選ばれる 基または単結合を示し、

※【0013】Yは2価の有機基を示す。)

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のイミドフェノ ール化合物を得るためには、まず相当するビスー(o-アミノフェノール) 1 当量と分子内環状酸無水物 2 当量 40 を適当な溶剤中で反応させアミドフェノールを生成させ る。本発明で用いられるビスー(○一アミノフェノー ル)としては、

[0014]

【化7】

$$H_2N \longrightarrow X \longrightarrow NH_2$$
 (4)

【0015】(式中Xは下記に示される中から選ばれる基または単結合を示し、

[0016]

【 0 0 1 7 】 Y は 2 価の有機基を示す。)で示される化 合物が挙げられる。このうち、好ましい例としては 【 0 0 1 8 】 【 化 9 】

【0019】などを挙げることができる。また、本発明で用いられる分子内環状酸無水物の例としては、1,2 ーシクロヘキサンジカルボン酸無水物、4ーメチルシクロヘキサン-1,2ージカルボン酸無水物、3ーメチル50

シクロへキサンー1,2ージカルボン酸無水物、4ーシクロへキセンー1,2ージカルボン酸無水物、1,2ーシクロペンタンジカルボン酸無水物、1,2ーシクロプタンジカルボン酸無水物、1,2ーシクロプロパンジカルボン酸無水物、5ーノルボルネンー2,3ージカルボン酸無水物、ノルボルナンー2,3ージカルボン酸無水物、2,3ーピリジンジカルボン酸無水物、1,1ーシクロペンタン二酢酸無水物、無水シトラコン酸、無水ジフェン酸、無水3,6ーエポキシー1,2,3,6ーテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタル酸、無水イーエチニルフタル酸、無水こはく酸、無水1,2ーナフタル酸、無水1,8ーナフタル酸、無水オレイン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】上記反応で得られた、アミドフェノール化

6

合物をイミド化させることにより本発明のイミドフェノ ールを得ることができる。イミド化の方法としては加熱 や脱水剤、脱水剤と塩基性触媒、塩基性触媒など種々の 公知の方法を用いることができる。このとき使う脱水剤 20 としては従来公知の脱水剤を使用することができ、例え ば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸、無水ト リフルオロ酢酸、アセチルクロライド、トシルクロライ ド、メシルクロライド、クロルギ酸エチル、トリフェニ ルホスフィンとジベンゾイミダゾリルジスルフィド、ジ シクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - カルボニル ジイミダゾール、2-エトキシー1-エトキシカルボニ $\mathcal{N}-1$, $2-\mathcal{S}$ ヒドロキノリン、シュウ酸N, $\mathbf{N}'-\mathcal{S}$ スクシニミジルエステル、陽イオン交換樹脂など、塩基 性触媒を使う場合はピリジン、ピコリン、2,6-ルチ 30 ジン、コリジン、トリエチルアミン、N-メチルモルフ ォリン、4-N, N'-ジメチルアミノピリジン、イソ キノリン、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ 〔2.2.2〕オクタン、1,8-ジアザビシクロ 〔5.4.0〕-7-ウンデセン、陰イオン交換樹脂な どが挙げられるがこれらに限定されるものではない。 【0021】さらには、イミド化法を選べばビスー(o - アミノフェノール) に末端縮合用の分子内環状酸無水 物とイミド化剤を同時に加えることによって中間体を経 由せずに本発明のイミドフェノール化合物を得ることが 40 できる。前記イミドフェノール化合物を合成する際に用 いられる溶剤としては、原料のビスー(o-アミノフェ ノール)および分子内環状酸無水物を共に溶解するもの が好ましく、例えばN-メチルー2-ピロリドン(NM N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルス ルホキシド(DMSO)、テトラメチル尿素(TM U)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、テトラヒドロフ ラン(THF)、ジエチレングリコールジメチルエーテ ル(DMDG)などが挙げられる。

【0022】上記のようにして合成されたイミドフェノ

7

ール化合物は、必要により陽イオン交換樹脂で処理する ことで塩基性化合物を除去できる。こうして処理された 溶液から減圧下で溶剤を留去、あるいは溶液を水中に滴 下することによって再沈殿させたあと、沪過、加熱乾燥 させることにより目的物を単離することができる。上記 方法により得られるイミドフェノール化合物において下 記で示される化合物が、特にアルカリ溶解促進効果が高 く好ましい。

[0023]

【化10】

【0024】本発明のイミドフェノール化合物は、アル カリ溶解性ポリマーおよびナフトキノンジアジド(NQ D) 化合物からなるポジ型感光性樹脂組成物の成分とし 20 て好適に用いられ、特に上記ポリマーがフェノール性水 酸基を有するポリアミド(ヒドロキシポリアミド)の場*

* 合に有用である。このようなポリマーとしては、ポリイ ミド前駆体のポリアミド酸エステルやポリベンズオキサ ゾール前駆体のヒドロキシポリアミド等が挙げられ、ポ リアミド酸エステルとしては下記構造で示されるもので ある。

[0025]

【化11】

【0026】(式中A1は4価の有機基、B1は2価の 有機基、Eは1価の有機基を示す。ただし、A1, B 1, Eのうち少なくとも1つにフェノール性水酸基を含 也。)

上記ポリマー構造において、A1は従来公知の芳香族テ トラカルボン酸残基の他に、フェノール性水酸基を含む ものとして

[0027] 【化12】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

【0028】等の構造のものを挙げることができる。B 30%【化13】 1としては、従来公知の芳香族ジアミン残基の他に、フ ェノール性水酸基を含むものとして先に示した本発明の イミドフェノール原料であるビスー(o-アミノフェノ ール) 化合物残基を挙げることができる。Eは1価のア ルコール残基であるが、3-ヒドロキシベンジル基、 3,5-ジヒドロキシベンジル基等のフェノール性水酸 基を含む基を挙げることができる。ポリベンズオキサゾ ール前駆体のヒドロキシポリアミドとしては、次式で示 されるものである。

[0029]

【0030】[式中A2は2価の有機基、B2は前記一 般式(3)、(4)で示されるビス-(o-アミノフェ ノール)残基である。]

上記ポリマー構造において、A2として次式

[0031]

【化14】

【0032】で示される基が特に好ましい。またB2と しては、次式

[0033]

【化15】

★ 50

※40

1.0

【0034】で示される基が特に好ましい。ポジ型感光 性樹脂組成物中で用いられるNQDは、米国特許第2, 772,972号、同第2,797,213号、同第3,6 69,658号および特開平8-123034号公報、 特開平11-258795号公報等に記載の化合物が挙※

* げられ、このうち例えば下記のものを挙げることができ

[0035] 【化16】

$$QO - \bigcirc - \stackrel{CH_3}{\longleftarrow} \bigcirc - QQ$$

$$QO - \bigcirc - \bigcirc - QQ$$

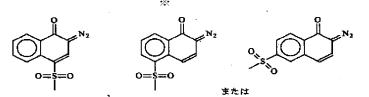
$$QO - \bigcirc - \bigcirc - QQ$$

$$QO - QQ$$

【0036】(式中Qは水素原子、

[0037]

※【化17】



から選ばれ、各化合物においてそれぞれ少なくとも1個は

$$0 = S = 0$$

【0038】である。)

ポジ型感光性樹脂組成物におけるNQDの配合比は、樹 脂100重量部に対し1~100重量部の範囲で用いら れる。上記組成物中で本発明のイミドフェノール化合物 が用いられる量は、樹脂100重量部に対し1~50重 ★の短縮効果が得られない。また、50重量部より多いと 塗膜全体の溶解速度が高くなりコントラストの低下が起 こる。

【0039】また、本発明のイミドフェノール化合物を 含有する感光性樹脂組成物は、これらの成分を溶剤に溶 量部であり、これより少ないと高感度化および現像時間★50 解したワニス上の形態をとる。ここで用いられる溶剤と

しては、NMP、GBL、DMAc、DMF、DMS O、DMDG、ジエチレングリコールジエチルエーテ ル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレ ングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコ ールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメ チルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳 酸ブチル、メチルー1、3-ブチレングリコールアセテ ート、1、3ーブチレングリコールー3ーモノメチルエ ーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル -3-メトキシプロピオネート等が挙げられ、単独でも 混合して用いても良い。溶剤の使用量は、得られる膜厚 によって異なり、樹脂100重量部に対し、70から1 900重量部の範囲で用いられる。

【0040】本発明のイミドフェノール化合物を含有す る感光性樹脂組成物の使用方法は、まず該組成物を適当 な支持体、例えば、シリコンウェハー、セラミック、ア ルミ基板などに塗布する。塗布方法は、スピンナーを用 いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸 漬、印刷、ロールコーティングなどで行う。次に、60 ~140℃でプリベークして塗膜を乾燥後、所望のパタ ーン形状に化学線を照射する。化学線としては、X線、 電子線、紫外線、可視光線などが使用できるが、200 ~500nmの波長のものが好ましい。次に照射部を現 像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得 る。

【0041】ここで用いられる現像液としては、水酸化 ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸 ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の 無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等 の第1アミン類、ジエチルアミン、ジーn-プロピルア 30 ミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエ チルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミ ン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テ トラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルア ンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等の アルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノー ル等のアルコール類や界面活性剤を適当量添加した水溶 液を好適に使用することができる。

【0042】現像方法としては、スプレー、パドル、浸 漬、超音波等の方式が可能である。次に、現像によって 形成したレリーフパターンをリンスするが、リンス液と しては蒸留水を使用する。次に加熱処理を行うことによ り、イミド環もしくはオキサゾール環を形成し、耐熱性 に優れた最終パターンが得られる。本発明のイミドフェ ノール化合物を含有する感光性樹脂組成物は、半導体用 途のみならず、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅 張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜 などとしても有用である。

[0043]

12

体的な実施形態の例を説明する。

[0044]

【実施例1】容量1Lのセパラブルフラスラスコに2. 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘ キサフルオロプロパン109.88g(0.3mo 1)、THF330g、ピリジン47.46g(0.6 mol)を入れ、これに室温下で5-ノルボルネンー 2,3-ジカルボン酸無水物98.50g(0.6mo 1)を粉体のまま加えた。そのまま室温で3日間撹拌反 応を行ったあと、高速液体クロマトグラフィー(HPL C) にて反応を確認したところ、原料は全く検出され ず、生成物が単一ピークとして純度99%で検出され た。この反応液をそのまま1Lのイオン交換水中に撹拌 下で滴下し、生成物を析出させた。

【0045】次に析出物を沪別した後、これにTHF5 OOmLを加え撹拌溶解し、この均一溶液を陽イオン交 換樹脂:アンバーリスト15(オルガノ株式会社製)1 ○○gが充填されたガラスカラムを通し残存するピリジ ンを除去した。次にこの溶液を3Lのイオン交換水中に 高速撹拌下で滴下することにより生成物を析出させ、こ れを沪別した後、真空乾燥することにより下記構造のイ ミドフェノール化合物(IF)を収率86%で得た。

[0046]

【化18】

HO
$$CF_3$$
 OH OH OO OO

【0047】生成物がイミド化していることは、IRチ ャートで1394および1774cm-1のイミド基の 特性吸収が現れたこと、およびNMRチャートでアミド およびカルボン酸のプロトンのピークが存在しないこと により確認した。以下に、樹脂組成物とする場合に用い られるポリマーの製造例を示す。

【0048】〈ポリマー製造例1〉容量1しのセパラブ ルフラスラスコ中で、THF396g、ピリジン9.4 $9g(0.12mol), 2, 2-\forall \lambda (3-r) = 1$ 4-ヒドロキシフェニル)ーヘキサフルオロプロパン1 31.85g(0.36mo1)を室温(25℃)で混 合攪拌し、ジアミンを溶解させた。これに、別途THF 59.1g中に5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン 酸無水物19.70g(0.12mol)を溶解させた ものを、滴下ロートより滴下した。滴下に要した時間は 80分、反応液温は最大で26℃であった。

【0049】滴下終了から6時間攪拌放置後、反応液を 陽イオン交換樹脂:アンバーリスト15(オルガノ株式 【発明の実施の形態】以下実施例に基づき、本発明の具 50 会社製)30gが充填されたガラスカラムを通しピリジ

ンを除去した。次にこの溶液からTHFを減圧留去してから真空乾燥する事により下記構造の化合物と2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパンの1:2の混合物を収率95%で得た。下記の化合物がイミド化していることはIRチャートで1650,1550cm-1付近のアミド基を示す吸収がないこと、1384および1770cm-1のイミド基の特性吸収が現れたことにより確認した。

[0050]

【化19】

HO
$$CF_3$$
 CF_3 CF_3

【0051】次に容量1Lのセパラブルフラスラスコ中で、この混合物74.76g、DMAc231g、ピリジン23.73g(0.3mol)を室温(25℃)で 20混合攪拌し、均一溶液とした。これに、別途DMDG133g中に4,4'ージフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド44.27g(0.15mol)を溶解させたものを、滴下ロートより滴下した。この際、セパラブルフラスコは15~20℃の水浴で冷却した。滴下に要した時間は40分、反応液温は最大で30℃であった。

【0052】滴下終了から3時間後 上記反応液を2L の水に高速攪拌下で滴下し重合体を分散析出させ、これ を回収し、適宜水洗、脱水の後に真空乾燥を施し、GP C分子量9200(ポリスチレン換算)のヒドロキシポ リアミド(P-1)を得た。得られたポリマーの末端が イミド基になっていることは I Rチャートで1385お よび1772cm-1のイミド基の特性吸収が現れたこ とにより確認した。また、更にポリマーの精製が必要な 場合、以下の方法にて実施することが可能である。即 ち、上記で得られたポリマーをDMDG400gに再溶 解したポリマー溶液を、イオン交換水で洗浄後、DMD Gで置換された陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂 49g及び41gがそれぞれ充填されたガラスカラムに 流すことで処理を行った。このようにして精製されたポ リマー溶液をイオン交換水りしに滴下し、その際析出す るポリマーを分離、洗浄した後真空乾燥を施すことによ り精製されたポリマーを得ることができる。

【0053】〈ポリマー製造例2〉容量2Lのセパラブルフラスラスコ中で、2,2ービス(3ーアミノー4ーヒドロキシフェニル)ーへキサフルオロプロパン62.26g(0.17mol)、DMAc370g、ピリジン13.45g(0.17mol)を室温(25 $^{\circ}$ C)で混合攪拌し、均一溶液とした。これに、別途DMDG1

14

33g中に4, 4' -ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド44. 27g(0. 15mo1)を溶解させたものを、滴下ロートより滴下した。この際、セパラブルフラスコは $15\sim20$ \mathbb{C} の水浴で冷却した。滴下に要した時間は40分、反応液温は最大で30 \mathbb{C} であった。

【0054】滴下終了から3時間後 反応液にメタンスルホニルクロリド6.9g(0.06mol)、ピリジン18.2g(0.23mol)を添加し、室温で15 時間撹拌放置し、ポリマー鎖の全アミン末端基の99%をメタンスルホニル基で封止した。この際の反応率は投入したメタンスルホニルクロライドの残量をHPLCで追跡することにより容易に算出することができる。その後上記反応液を2Lの水に高速撹拌下で滴下し重合体を分散析出させ、これを回収し、適宜水洗、脱水の後に真空乾燥を施し、GPC分子量9000(ポリスチレン換算)のヒドロキシポリアミド(P-2)を得た。

【0055】〈ポリマー製造例3〉容量500mLのセ パラブルフラスコに、ベンゾフェノンテトラカルボン酸 二無水物32.2g(0.1mol)と3,5-ジヒド ロキシベンジルアルコール28.6gとDMAc100 mLを入れた。この混合液を室温で24時間撹拌した。 【0056】次にこのフラスコ内を5℃まで冷却した 後、m-フェニレンジアミン10.3g(0.095m) o1)、ピリジン15.8g(0.2mo1)およびD MAc20mLを加えた。さらに、ジシクロヘキシルカ ルボジイミド41.3g(0.2mol)をDMAc4 OmLに溶解させた溶液を前記フラスコに約30分かけ て滴下した。その後室温まで戻しそのまま3時間反応さ せ、生成した不溶物を沪別した後、得られた溶液をイオ ン交換水中4 L中に滴下することでポリマーを析出さ せ、これを分取後真空乾燥する事により側鎖にフェノー ル性水酸基を有するポリアミド酸エステル(P-3)を 得た。

[0057]

【参考例1】製造したポリマー(P-1)100重量 部、下記構造式で示されるナフトキノンジアジド(Q-1)15重量部、実施例で合成したイミドフェノール (IF)10重量部をGBL150gに溶解し、感光性 樹脂組成物を調製した。

[0058]

【化20】

20

【0059】 【化21】 ₋(**式中のなの80%が**

であり、Qの20%が水素原子である)

【0060】このポジ型感光性樹脂組成物を、0.5% アミノプロピルトリエトキシシランのメタノール溶液を用いて250℃、15分で処理したSiウェハー上にスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に均一塗布し、100℃ホットプレート上で240秒間プリベークした後の膜厚が10 μ mになるように塗膜を形成した。次にこれを、テストパターン付きレチクルを通してiー線ステッパー(ニコン製)で350mJ/cm²の露光を行った。

【0061】この露光膜を、クラリアントジャパン社製 AZ300MIF現像液 [テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)2.38%水溶液]を用いて露光部を溶解除去したところ90秒という実用上申し分のない短時間で現像が完了した。その後純水で30秒間リンスを行い、得られたパターンを光学顕微鏡で観察したところ、5μmのパターン(バイアホール、ラインアンドスペースなど)が残渣もなくきれいに解像されていた。また、このときの残膜率(現像後の膜厚/現像前の40膜厚)は92%であり、高いコントラストを示した。

[0062]

【参考例2】ポリマーを(P-2)に代えたこと以外は、参考例1と同様にして感光特性評価を行った。

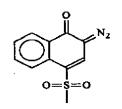
[0063]

【参考例3】ポリマーを (P-3) に代えたこと以外は、参考例1と同様にして感光特性評価を行った。

【0064】

【参考例4】PACを下記構造式で示される(Q-2) に代えたこと以外は、参考例1と同様にして感光特性評 50 価を行った。 【0065】 【化22】 QO H₃C — CH₃ — CH₃ — CH₃

【0066】 【化23】 (**式中のQの80%が**



であり、Qの20%が水素原子である)

[0067]

【比較例1】イミドフェノールを使用しないこと以外は、参考例1と同様にして感光特性評価を行った。その結果、現像時間が250秒とイミドフェノールを使用しない場合に比べ3倍以上を要した。また、そのため未露光部の残膜率は75%とかなり低くなり、満足のいくコントラストが得られなかった。

[0068]

【比較例2】イミドフェノールの代わりにビスフェノールFを使用すること以外は、参考例1と同様にして感光特性評価を行った。

[0069]

【比較例3】イミドフェノールの代わりに下記構造式で 示されるフェノール (PH) を使用すること以外は、参 考例1と同様にして感光特性評価を行った。

[0070]

【化24】

【0071】以上、参考例 $1\sim4$,比較例 $1\sim3$ の評価結果を表に示す。

[0072]

【表1】

7	1.8				
	現像時間(sec)	残膜率(%)	解像度		
参考例 1	9 0	9 2	4		
参考例 2	8.0	9 3	5		
参考例 3	100	9 0	6		
参考例 4	9 5	9 4	5		
比較例 1	250	7 5	1 2		
比較例 2	200	8 0	8		
比較例3	190	7.8	8		

[0073]

*性樹脂組成物を用いることにより、短時間で現像が行わ 【発明の効果】本発明により新規なイミドフェノールがれ、かつ高感度、高コントラストのパターン形成が可能 提供され、本発明のイミドフェノールを含むポジ型感光*10 となる。

PAT-NO: JP02002088066A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002088066 A

TITLE: IMIDOPHENOL COMPOUND

PUBN-DATE: March 27, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SASAKI, TAKAHIRO N/A KATAOKA, YASUHIRO N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

ASAHI KASEI CORP N/A

APPL-NO: JP2000280051

APPL-DATE: September 14, 2000

INT-CL (IPC): C07D209/76 , G03F007/004 ,

G03F007/022 , H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material capable of being developed in a short time when used for a positive type photosensitive resin composition and developing high sensitive and high contrast patterning properties.

SOLUTION: This imidophenol compound is expressed by the following general formula (1) or

(2) [wherein X expresses a group selected from formulae (3)-(10) or a single bond; Y expresses a divalent organic group].

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO